WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A61K 7/13

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/15765

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

30. Mai 1996 (30.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/04385

A1

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. November 1995 (08.11.95)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(30) Prioritätsdaten:

P 44 40 957.5

17. November 1994 (17.11.94)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Dusseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Dierath 57b, D-51399 Burscheid (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: OXIDATION DYES

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL

(57) Abstract

Oxidation dyes that contain a developer-coupler combination of 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol or its salt with an organic or inorganic acid and 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol or its salt with an organic or inorganic acid are characterized by intensive blue finishes with high rubbing fastness.

(57) Zusammenfassung

Oxidationsfärbemittel, die 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwickler/Kupplerkombination enthalten, zeichnen sich durch intensive blaue Ausfärbungen mit großer Reibechtheit aus.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
|----|--------------------------------|------|-----------------------------------|-----|-------------------------------|
| ΑU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Majawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neusceland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien . | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP . | Japan | RO | Rumanien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | u | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Techad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| cz | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikisten |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | 77 | Trinidad und Tobago |
| DK | Dinemark | MD | Republik Moldan | IIA | Ukraine |
| es | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerik |
| Pī | Finaland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| PR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

"Oxidationsfärbemittel"

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, die eine spezielle Entwickler/Kuppler-Kombination enthalten.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie – falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend – die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetra-aminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und 4-Amino-3-methylphenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol und 2-Methylresorcin.

Eine bestimmte Entwicklerkomponente kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden. Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklerkomponente zu der Vielzahl natürlicher Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Färbung zu erhalten. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Kuppler/Entwickler-Kombinationen. Dies trifft insbesondere auch auf den Blaubereich zu, wo die gängigen Farbstoffe häufig noch nicht ganz befriedigende Egalisiervermögen und Kaltwell- und Waschechtheiten aufweisen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Kuppler-Kombinationen im Blau-Bereich zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine spezielle Kombination aus einer bekannten Kupplerkomponente und einer bekannten Entwicklerkomponente zu dunkelblauen Färbungen hoher Brillanz führt, die sich zusätzlich durch gute Reibechtheit auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäße Entwicklerkomponente ist bereits aus der deutschen Offenlegungsschrift 28 31 847 bekannt, auf die bezüglich der Herstellung dieser Verbindung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Kupplerkomponente ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 30 16 008 bekannt als Kupplerkomponente insbesondere für intensive Blautöne. Auch auf diese Druckschrift wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Keiner dieser Druckschriften ist aber irgendein Hinweis auf die erfindungsgemäße Kombination oder gar auf deren überaus vorteilhafte Eigenschaften zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Entwickler- und Kupplerkomponenten können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze, z.B. der Hydrochloride oder Hydrobromide, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:2 enthalten sein können.

Neben der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination können die Haarfärbemittel gewünschtenfalls weitere Kuppler- und/oder Entwicklerkomponenten enthalten, um spezielle Farbnuancen zu erhalten. Geeignete Verbindungen wurden bei der Diskussion des Standes der Technik bereits genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe,
z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57,
Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol
9 R, bekannten Verbindungen, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat-oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammonium-salze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH_2 - CH_2 O)_X- CH_2 -COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen.
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH₂- $CH_2O)_X$ -OSO₃H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x=0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6
 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremonound -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO(-)- oder -SO₃(-)-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele

für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12} - C_{22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C8-C22-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungeprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow

Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie AbilR-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid^RS 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex R vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyl-dialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat^R100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-
 - Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolid-on/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise
 Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,

- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin.
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide.
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Mengen vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Das nachfolgende Beispiel soll den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Beispiel

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

| Talgfettalkohol | 17,0 |
|--|------|
| LorolRtechn.1 | 4,0 |
| Texapon ^R N 28 ² | 40,0 |
| DehytonRK3 | 25,0 |
| Eumulgin ^R B 2 ⁴ | 1,5 |
| destilliertes Wasser | 12.5 |

- 1 C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (HENKEL)
- Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel R-CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻ (ca. 30 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)
- 4 Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

| Cremebasis | 50,0 | | |
|---|----------|--|--|
| Entwicklerkomponente | 7,5 mmol | | |
| Kupplerkomponente | 7,5 mmol | | |
| Na ₂ SO ₃ (Inhibitor) | 1,0 | | |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 1,0 | | |
| konz. Ammoniak lösung | ad pH 10 | | |
| Wasser | ad 100 | | |

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ausfärbung mit der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination war dunkelblau. Die Reibechtheit der gefärbten Haare war groß.

Weiterhin wurden die Ausfärbungen von folgenden Haarfärbecremeemulsionen gemäß oben genannter Basisrezeptur untersucht:

| | B1 | - В2 | В3 |
|--------------------------------|----------|----------------|-------------|
| Entwicklerkomponente: | | • | |
| 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol | 7,5 mmol | 7,5 mmol. | 7,5 mmol |
| Kupplerkomponente: | | | |
| 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol | 7,5 mmol | 7,5 mmol | 7,5 mmol |
| weitere Komponenten: | | | |
| 5-Amino-2-methyl-phenol | 0,025 | - | 0,05 |
| 4-(N-2-Hydroxyethyl)-3-nitro- | 0,25 | - | - , |
| anilin | | | |
| 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol | | 0.25 | .· - |
| Resorcin | - | 0,17 | - |
| 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin | - | | 0,13 |
| Ausfärbung | Magenta | Intensiv-braun | violett |

<u>Patentansprüche</u>

- Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.
- 2. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten ist sind
- Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Entwicklerkomponenten und/oder mindestens eine weitere Kupplerkomponente enthalten ist
- Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.

Interr tal Application No PCT/EP 95/04385

| A. CLASSIE IPC 6 | FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/13 | | |
|--|--|--|-------------------------|
| | | | |
| | International Patent Classification (IPC) or to both national classific | ation and IPC | |
| B. FIELDS | SEARCHED currentation searched (classification system followed by classification | n symbols) | |
| IPC 6 | A61K | | |
| Documentati | on searched other than minimum documentation to the extent that su | ch documents are included in the fields se | arched |
| | | | |
| Electronic de | ata base consuited during the international search (name of data base | and, where practical, search terms used) | |
| | | | |
| | | | |
| C. DOCUM | IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele | evant passages | Relevant to claum No. |
| х | DE.A.41 22 748 (WELLA AKTIENGESEL 14 January 1993 | 1-4 | |
| | see the whole document | | |
| A | GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25 June see the whole document | 1986 | 1-4 |
| Α . | EP,A,0 007 537 (WELLA AG) 6 Febru cited in the application see the whole document & DE,A,28 31 847 | 1-4 | |
| A | DE,A,36 27 398 (WELLA AKTIENGESEL 18 February 1988 see the whole document | 1-4 | |
| | | / | |
| | | • | |
| | | | |
| X Fur | ther documents are listed in the communition of box C. | X Patent family members are listed | in annex. |
| * Special Co | ategories of cited documents: | T later document published after the in | ternational filing date |
| .V. qocan | nent defining the general state of the art which is not dered to be of paracular relevance | or priority date and not in conflict v cited to understand the principle or invention | theory underlying the |
| 'E' cartier | r document but published on or after the international | "X" document of particular relevance; the | Of DC COURTGELER AN |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when | | | c daimed invention |
| O' docur | on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or | cannot be considered to involve an document is combined with one or ments, such combination being obvi | Wole other river men. |
| 'P' docum | means ment published prior to the international filing date but than the priority date claimed | in the art. "&" document member of the same pate | |
| · | e actual completion of the international search | Date of mailing of the international | search report |
| | 25 March 1996 | 1 0. 04. 96 | |
| Name and | mailing address of the ISA | Authorized officer | |
| | European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswik Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016 | Couckuyt, P | |

Intere 1al Application No PCT/EP 95/04385

| | | /04385 | | |
|------------|--|--------|-----------------------|--|
| | non) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | , / | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | | Relevant to claim No. | |
| A | EP,A,O 039 030 (HENKEL KGAA) 4 November 1981 cited in the application see the whole document | | 1-4 | |
| A | & DE,A,30 16 008 EP,A,0 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3 November 1982 see the whole document | | 1-4 | |
| A | DE,A,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12 April 1990 see the whole document | | 1-4 | |
| A · | WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11 February 1988 see the whole document | | 1-4 | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| • | | | | |
| | | | | |
| | | ٠ | | |
| | | | 1: | |
| | | | | |
| | | | | |
| | · | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| _ | | | | |
| • | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| , , | : * | | | |
| | · | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | <u> </u> | |

Form DCT/IS A /210 (constituention of served short) (fight 190)

information on patent family members

Inter nal Application No PCT/EP 95/04385

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| DE-A-4122748 | 14-01-93 | JP-A- 5186319 | 27-07-93 |
| GB-A-2168727 | 25-06-86 | LU-A- 85705 AT-B- 396550 BE-A- 903916 CA-A- 1258634 CH-A- 667389 DE-A- 3545371 FR-A,B 2575067 JP-B- 6057648 JP-A- 61152620 NL-A- 8503442 | 17-07-86 27-09-93 20-06-86 22-08-89 14-10-88 03-07-86 27-06-86 03-08-94 11-07-86 16-07-86 27-02-90 |
| EP-A-0007537 | 06-02-80 | US-A- 4904275 DE-A- 2831847 AR-A- 223344 AT-T- 1732 AU-B- 530972 CA-A- 1128863 WO-A- 8000214 US-A- 4840639 | 07-02-80 14-08-81 15-11-82 04-08-83 03-08-82 21-02-80 20-06-89 |
| DE-A-3627398 | 18-02-88 | NONE | |
| EP-A-0039030 | 04-11-81 | DE-A- 3016008 AT-T- 8497 | 29-10-81 15-08-84 |
| EP-A-63736 | 03-11-82 | DE-A- 3115643 JP-C- 1590360 JP-B- 2016282 JP-A- 57183710 US-A- 4838893 | 16-12-82 30-11-90 16-04-90 12-11-82 13-06-89 |
| DE-A-3834142 | 12-04-90 | NONE | |
| WO-A-8800823 | 11-02-88 | DE-A- 3625916 CA-A- 1300026 EP-A,B 0258586 JP-B- 7023293 JP-T- 1500523 | 04-02-88 05-05-92 09-03-88 15-03-95 23-02-89 |

...ormation on patent family members

Interr nat Application No PCT/EP 95/04385

Patent document cited in search report Publication date Patent family member(s) Publication date

WO-A-8800823 US-A- 5021066 04-06-91

Interr vales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

| A. KLASSI | FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | |
|--|---|---|--|
| IPK 6 | A61K7/13 | | |
| | | | · |
| | ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla | ssifikation und der IPK | |
| B. RECHE | RCHIERTE GEBIETE er Mindessprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol | le) | |
| Recherchiert | A61K | , | |
| | | | • |
| Recherchier | te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, son | weit diese unter die recherchierten Gebiete | fallen |
| | | | |
| | | | |
| Während de | r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na | ame der Datenbank und evil, verwendete | Suchbegriffe) |
| | | | · |
| | | | · |
| | | <u> </u> | |
| | ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | e der im Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe | t ou ui present tommender tent | |
| V | DE,A,41 22 748 (WELLA AKTIENGESEL | I SCHAFT) | 1-4 |
| X · | 14. Januar 1993 | Estimi i j | - · |
| | siehe das ganze Dokument | | |
| 1. | CD A 2 160 727 (1 100EAL) 25 3uni | 1986 | 1-4 |
| A | GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25.Juni siehe das ganze Dokument | 1900 | - ' |
| 1 | | | • |
| Α | EP,A,O 007 537 (WELLA AG) 6.Febru | ar 1980 | 1-4 |
| | in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument | | |
| | & DE,A,28 31 847 | | |
| | | 1-4 | |
| Α | DE,A,36 27 398 (WELLA AKTIENGESEL | 1-4 | |
| | 18.Februar 1988 siehe das ganze Dokument | | |
| | | | |
| | - | | |
| | | | |
| | | | |
| | N. Countinham and des Fortunes una Fold C ou | Y Siehe Anhang Patentfamulie | |
| | tere Verößentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen | <u>ــــــــــــــــــــــــــــــــــــ</u> | : |
| 1 - 4 - 3/ | Constictume die den alleernemen Stand der Technik definiert. | "T" Spätere Veröffendichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlic Anmeldung nicht kollidiert, sondern i | W MOLOGU IN MAI MAI MAI MEI |
| l aber s | iemichning, der der augentenen anzuschen ist necht als besonders bedeutsam anzuschen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen | Anmeldung nicht kollimert, sondern i Erfindung zugrundehegenden Prinzip Theorie angegeben ist | oder der the zugrundeliegenden |
| Anm | idedatum veröffentlicht worden ist | "X" Veröffentlichung von besonderer Bed kann allem aufgrund dieser Veröffent | euning; die beanspruchte Erfindung lichung nicht als neu oder auf |
| "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft er- schanen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Be | | | SCHOOL MOLDON |
| o iioz | der die aus einem anderen besonderen Urund angegeben ist (wie | kann nicht als auf erfinderischer 1 auf | gest berunens bewacinet ut einer oder mehreren anderen |
| 1 | führt) fendichung, die zich auf eine mündliche Offenbarung, Bemutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht | Veröffentichungen dieser Kategorie i diese Verbindung für einen Fachman | D Actomoral Secusors and can |
| 1000 Name of | Semitzing, eine Ausstellung oder anstere Manstellelland aus der lentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist | *& Veröffentlichung, die Mitglied dersell | oen Patentfamilie ist |
| Datum des | Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Re | echerchenbenchts |
| . . | | 10 06 06 | • |
| 2 | 25.März 1996 | 1 0. 04. 96 | |
| Name und | Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde | Bevolimächingter Bediensteter | |
| | Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk | | · |
| | Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 | Couckuyt, P | |

Interr vales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

| | | 05/04385 | |
|--------------|---|--------------------|--|
| C.(Fortsetzu | ng ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategone* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. | |
| A | EP,A,O 039 030 (HENKEL KGAA) 4.November 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,30 16 008 | 1-4 | |
| A | EP,A,O 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3.November 1982 siehe das ganze Dokument | 1-4 | |
| A | DE,A,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12.April 1990 siehe das ganze Dokument | | |
| A | WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11.Februar 1988 siehe das ganze Dokument | 1-4 | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| : | | · | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | · | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Interr nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

| | | | | 1 |
|---|-------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|
| lm Recherchenbericht eführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(Patentii | | Datum der Veröffentlichung |
| DE-A-4122748 | 14-01-93 | JP-A- | 5186319 | 27-07-93 |
| GB-A-2168727 | 25-06-86 | LU-A- | 85705 | 17-07-86 |
| | • | AT-B- | 3965 50 | 27-09-93 |
| | | BE-A- | 903916 | 20-06-86 |
| | | CA-A- | 1258634 | 22 - 08-89 |
| | | CH-A- | 66738 9 | 14-10-88 |
| | | DE-A- | 3545371 | 03-07-86 |
| | | FR-A,B | 2575067 | 27-06-86 |
| i | | JP-B- | 6057648 | 03-08-94 |
| | | JP-A- | 61152620 | 11-07-86 |
| • | | NL-A- | 8503442 | 16-07-86 |
| | | US-A- | 4904275 | 27-02-90 |
| EP-A-0007537 | 06-02-80 | DE-A- | 2831847 | 07-02-80 |
| <u> </u> | | AR-A- | 223344 | 14-08-81 |
| | | AT-T- | 1732 | 15-11-82 |
| • | | AU-B- | 530972 | 04-08-83 |
| • | | CA-A- | 1128863 | 03-08-82 |
| | | WO-A- | 8000214 | 21-02-80 |
| | | US-A- | 4840639 | 20-06-89 |
| DE-A-3627398 | 18-02-88 | KEINE | | |
| EP-A-0039030 | 04-11-81 | DE-A- | 3016008 | 29-10-81 |
| | | AT-T- | 8497 | 15-08-84 |
| EP-A-63736 | 03-11-82 | DE-A- | - 3115643 | 16-12-82 |
| CF-W-03/30 | 07-11-05 | JP-C- | 1590360 | 30-11-90 |
| | | JP-B- | 2016282 | 16-04-90 |
| | | JP-A- | 57183710 | 12-11-82 |
| | | US-A- | 4838893 | 13-06-89 |
| | | | | |
| DE-A-3834142 | 12-04-90 | KEINE | | |
| WO-A-8800823 | 11-02-88 | DE-A- | 3625916 | 04-02-88 |
| | | CA-A- | 1300026 | 05-05-92 |
| | | EP-A,B | 02585 86 | 09-03-88 |
| | | | 7023293 | 15-03-95 |
| | | JP-B- | 1500523 | 23-02-89 |

Interr nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Mitglied(er) der Patentfarnilie Datum der Veröffentlichung Datum der Veröffentlichung US-A-5021066 04-06-91 WO-A-8800823

t :

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

| Defects in the images include but are not limited to the items checked: | |
|---|--|
| ☐ BLACK BORDERS | |
| ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES | |
| ☐ FADED TEXT OR DRAWING | |
| ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING | |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES | |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS | |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS | |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT | |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY | |
| _ | |

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.